

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-167878

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/10
H05B 33/14
// C09D 11/00

(21)Application number : 11-350267

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 09.12.1999

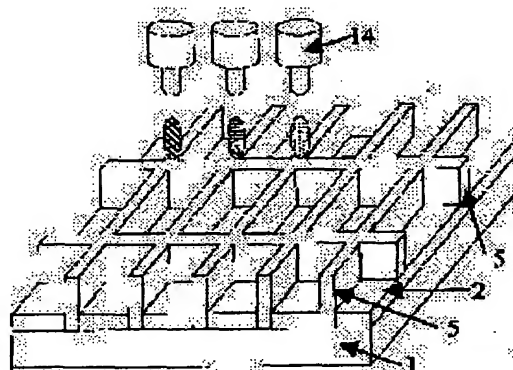
(72)Inventor : FUJITA YOSHIMASA

(54) COATING FOR FORMING ORGANIC LED LAYER AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a clogging of coating liquid for an organic LED layer in a head of inkjet printer.

SOLUTION: This coating liquid for an organic LED layer includes a solvent and an organic substance and their weight average molecular weight of the organic substance is less than 600,000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-167878

(P2001-167878A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

3 K 0 0 7

33/14

33/14

A 4 J 0 3 9

// C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平11-350267

(22) 出願日

平成11年12月9日 (1999.12.9)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 藤田 悦昌

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

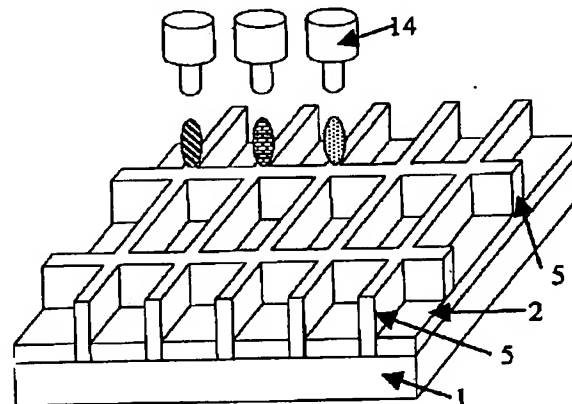
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機LED層形成用塗液とそれを用いた有機LED素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットプリンターのヘッドでの有機LED層用塗液の目詰まりを防止することを課題とする。

【解決手段】 少なくとも溶媒と有機材料を含有し、有機材料の重量平均分子量が60000未満である有機LED層形成用塗液により上記課題を解決する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機 LED 素子中の有機 LED 層をインクジェット方式により形成する際に使用される塗液であって、塗液が、少なくとも溶媒と重量平均分子量が 60000 未満の有機材料とを含有することを特徴とする有機 LED 層形成用塗液。

【請求項 2】 塗液が、20℃において 10 mPa・s 以下の粘度を有する請求項 1 に記載の塗液。

【請求項 3】 溶媒が、20℃において 10 mmHg 以下の蒸気圧の溶媒を少なくとも 1 種含む請求項 1 又は 2 に記載の塗液。

【請求項 4】 有機材料が電気導電性を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の塗液。

【請求項 5】 有機材料が蛍光性を有する請求項 4 に記載の塗液。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 記載の有機 LED 層形成用塗液を用い、インクジェット方式により有機 LED 素子中の 1 層又は複数層からなる有機 LED 層の少なくとも 1 層を形成することを特徴とする有機 LED 素子の製造方法。

【請求項 7】 インクジェット方式により形成される有機 LED 層が、有機発光層、電荷輸送層又はそれら両層である請求項 6 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機 LED 層形成用塗液とそれを用いた有機 LED 素子の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、インクジェット方式による有機 LED 素子中の有機 LED 層の製造に際して、インクジェットのヘッドでの目詰まりを防止し、連続して安定的に有機 LED 層を作製することができる有機 LED 層形成用塗液とそれを用いた有機 LED 素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、有機材料を用いた有機 LED 素子中の有機 LED 層（例えば、有機発光層）の製造には、スピンコート法が用いられていた。しかし、この方法では、有機 LED 層のパターニングによるカラー化は非常に困難とされてきた。しかし、近年、このひとつの解決法として、有機 LED 層を、インクジェット方式によりパターン化して製造する方法が提案された（特開平 10-12377 号公報、Appl. Phys. Lett. 72, 9519, 1998）。しかし、インクジェット方式を用いて有機 LED 層を製造する場合、有機 LED 層形成用塗液が、インクジェットのヘッドでの目詰まりを起こし易く、連続して安定的に有機 LED 層を作製することが困難であるという問題が生じていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このよう

な事情を鑑み、鋭意検討を行った結果、ヘッドでの目詰まりの原因が、従来の有機 LED 層の製造においては問題とされなかった有機材料の分子量と密接に関係があることを意外にも見出し、本発明に至った。かくして本発明によれば、有機 LED 素子中の有機 LED 層をインクジェット方式により形成する際に使用される塗液であって、塗液が、少なくとも溶媒と重量平均分子量が 60000 未満の有機材料とを含有することを特徴とする有機 LED 層形成用塗液が提供される。更に本発明によれば、上記有機 LED 層形成用塗液を用い、インクジェット方式により有機 LED 素子中の 1 層又は複数層からなる有機 LED 層の少なくとも 1 層を形成することを特徴とする有機 LED 素子の製造方法が提供される。

【0004】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。有機 LED 素子は、少なくとも第 1 電極、有機 LED 層と第 2 電極から構成される。ここで、有機 LED 素子は、図 1 に示すように、基板上に形成されている。なお、図 1 中、1 は基板、2 は第 1 電極、3 は有機 LED 層、4 は第 2 電極を意味している。

【0005】本発明の塗液は、図 1 の有機 LED 素子の構成の内、有機 LED 層 3 の形成に使用される。有機 LED 層は、少なくとも 1 層の有機発光層を有している。具体的には、有機発光層の単層構造、又は電荷輸送層と有機発光層の多層構造が挙げられる。更に、電荷輸送層及び有機発光層はそれぞれ多層構造であってもよい。本発明の塗液は、上記有機 LED 層を構成する層の少なくとも 1 層をインクジェット方法により形成するために使用される。本発明の有機 LED 層形成用塗液は、有機発光層形成用塗液と電荷輸送層形成用塗液に分けることができる。ここで、有機発光層形成用塗液としては、有機材料としての、有機 LED 層形成用の公知の高分子発光材料、有機 LED 層形成用の公知の高分子発光材料の前駆体、又は有機 LED 層形成用の公知の低分子発光材料と公知の高分子材料とを、溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。

【0006】高分子発光材料としては、例えば、ポリ(2-デシルオキシ-1, 4-フェニレン) (DO-PP)、ポリ[2, 5-ビス[2-(N, N, N-トリエチルアンモニウム)エトキシ]-1, 4-フェニレン-アルト-1, 4-フェニレン]ジプロマイド (PPP-NEt₃⁺)、ポリ[2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-1, 4-フェニレンビニレン] (MEH-PPV)、ポリ[5-メトキシ-(2-プロパノキシサルフォニド)-1, 4-フェニレンビニレン] (MPS-PPV)、ポリ[2, 5-ビス(ヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレン-(1-シアノビニレン)] (CN-PPV)、ポリ[2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-1, 4-フェニレンビニレン-(1-シアノビニレン)] (MEH-CN-PPV)、ポリ

(9, 9-ジ-*n*-オクチルフルオレン) (PF)、ポリ(ベンゾチアジアゾールフルオレン) (PBF)、ポリ(ナフチルフルオレン) (PNF)、ポリ(ピチオフェニルフルオレン) (PTF) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。高分子発光材料の前駆体としては、例えば、ポリ(p-フェニレン)前駆体(Pre-PPP)、ポリ(p-フェニレンビニレン)前駆体Pre-PPV、ポリ(p-ナフタレンビニレン) (Pre-PNV) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【0007】低分子発光材料としては、例えば、テトラフェニルブタジエン(TPB)、クマリン、ナイルレッド、オキサジアゾール誘導体等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。高分子材料としては、例えば、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリビニルカルバゾール(PVCz) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【0008】また、塗液に、必要に応じてpH調整用、粘度調整用、浸透促進用、レベリング剤等の添加剤、有機LED用、有機光導電体用の公知のホール輸送材料、電子輸送材料等の電荷輸送材料、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。ホール輸送材料としては、例えば、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)-ベンジジン(TPD)、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)-ベンジジン(NPD) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。電子輸送材料としては、例えば、3-(4-ビフェニル)-4-フェニレン-5-tert-ブチルフェニル-1, 2, 4-トリアゾール(TAZ)、トリス(8-ヒドロキシナト)アルミニウム(Alq₃) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【0009】電荷輸送層形成用塗液としては、有機材料としての、有機LED層形成用及び/又は有機光導電体形成用の公知の高分子電荷輸送材料、その前駆体、あるいは有機LED層形成用及び/又は有機光導電体形成用の公知の低分子電荷輸送材料等の有機材料と公知の高分子材料とを、溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。高分子電荷輸送材料としては、例えば、ポリアニリン(PANI)、3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDT)、ポリスチレンサルフォネート(PS_S)、PVCz、Poly-TPD、ポリ(オキサジアゾール)誘導体(Poly-OXZ) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【0010】高分子電荷輸送材料の前駆体としては、例えば、Pre-PPV、Pre-PNV等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。低分子電荷輸送材料としては、例えば、TPD、NPD、オキサジアゾール誘導体等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

い。高分子材料としては、例えば、PC、PMMA、PVCz等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。また、塗液には、必要に応じてpH調整用、粘度調整用、浸透促進用、レベリング剤等の添加剤、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。

【0011】上記有機材料(高分子発光材料及びその前駆体、低分子発光材料、高分子電荷輸送材料及びその前駆体、低分子電荷輸送材料、高分子材料)の重量平均分子量は、60000未満であり、有機LED層として、必要な200nm以下の膜厚とインクジェットヘッドに適した粘度を得るためには、100000~200000であることがより好ましい。このように特定の重量平均分子量を有機材料が有することにより、ヘッド内で有機材料が詰まることや、ヘッド内での乾燥による溶質(高分子材料、添加剤等)が析出すること等によるヘッドでの目詰まりを防止することができる。これにより連続して有機LED素子を製造できる。

【0012】また、有機発光層及び電荷輸送層の形成用塗液を構成する溶媒としては、従来の溶媒を用いることができるが、前記溶媒中に少なくとも20℃における蒸気圧が10mmHg以下の溶媒が1種類以上含有されることが好ましい。そのような溶媒としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン等の多価アルコール及びその誘導体、ホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド化合物、ノナン、デカン、トリクロロプロパン等の脂肪族炭化水素及びその誘導体、o-ジクロロベンゼン、キシレン等のベンゼン誘導体等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。なお、これらの溶媒は、他の溶媒と混合して用いることが可能であり、他の溶媒とは、水、メタノール、トルエン等が挙げられる。

【0013】また、上記の塗液中の有機材料と溶媒の混合比率は、塗液の粘度が、20℃において10mPa・s以下になるように調整することが好ましい。より好ましい粘度は、2~6mPa・sである。更に、塗液の表面張力が、被塗布面に対して40dyn/cm以上になるように、塗液中の有機材料と溶媒の種類及びそれらの割合を調整することが好ましい。より好ましい表面張力は、40~70dyn/cmである。

【0014】次に、本発明の有機LED素子の形成方法を説明する。なお、有機LED層中、少なくとも1層を本発明の方法で形成しさえすれば、他の層は本発明の方法により作製してもよいし、他の従来の有機薄膜形成方法(例えば、真空蒸着法のようなドライプロセスや、ディップコート、スピンコート法等のウェットプロセス)により作製してもよい。次に、本発明による有機LED

層（例えば、有機発光層、電荷輸送層）層の形成法について説明する。図7に示すように有機発光層は、インクジェット方式により有機発光層形成用塗液を所定の位置に吐出することで、第1電極上又は電荷輸送層上に形成することができる。また、電荷輸送層は、インクジェット方式により電荷輸送層形成用塗液を所定の位置に吐出することで、第1電極上、電荷輸送層上又は有機発光層上に形成することができる。

【0015】更に、各画素の有機発光層の重なり、混合の防止、膜厚分布の均一化を考慮すると、例えば図1のように、各画素間に隔壁5を形成したほうが好ましい。隔壁としては、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。また、隔壁の材料は、本発明の有機LED用塗液に不溶性もしくは難溶性であることが好ましい。また、より好ましくは、ディスプレイとしての表示品位を上げる目的で、ブラックマトリクス用の材料を用いることが好ましい。また、1画素を形成する際には、隔壁で区画された一面素内に、1液のみを吐出してもよいし、図8に示すように多液を同一の場所、もしくは、図9に示すように異なる場所に吐出してもよい。また、塗液を吐出するノズルは、各発光色で異なるノズルを用いることが好ましいが、同一の塗液に対して、一つのノズルでもよいが、製造速度を考えると複数のノズルを用いることが好ましい。また、塗液の吐出方式としては、作製する有機LED素子の発光色の配置に応じて、コンティニアスタイプでも、オンデマンドタイプでもよい。また、塗液に含まれる有機材料の熱による変質が起こることを防ぐためピエゾ方式が好ましい。

【0016】塗液を塗布後、溶媒を完全に除去するために、加熱乾燥することが好ましい。また、この加熱乾燥は、空気中でもよいが、有機材料の劣化を防ぐ観点から、不活性ガス中で行うことが好ましい。また、大気圧下で行ってもよいが、有機材料の劣化を防ぐ観点から、減圧下で行うことが好ましい。上記有機LED層以外の有機LED素子の構成としては、例えば次のような変形例が挙げられる。

【0017】まず、コントラストを向上させるの観点から、基板1の外側には、偏光板7が設けられていることが好ましい。また、信頼性を向上させる観点からは、有機LED素子の第2電極4上には、封止膜又は封止基板6を設けることが好ましい。前記有機LED層を挟持する第1電極と第2電極としては、上記有機LED素子において、基板、及び、第1電極が透明電極である場合は、有機LED層からの発光は、基板側から放出されるので、発光効率を高めるため、第2電極が反射電極であること、又は第2電極上に反射膜を有することが好ましい。逆に、第2電極を透明電極として、有機LED層からの発光を第2電極側から放出させることもできる。この場合には、第1電極が反射電極であること、又は基板が反射基板であること、又は第1電極と基板との間に反

射膜を有することが好ましい。

【0018】ここで、基板としては、石英基板、ガラス基板、プラスチック基板が使用可能であるが本発明はこれらに限定されるものではない。透明電極の材料としては、CuI、ITO、SnO₂、ZnO等の透明電極を使用できる。反射電極の材料としては、アルミニウム、カルシウム等の金属、マグネシウム-銀、リチウム-アルミニウム等の合金、マグネシウム/銀等の金属同士の積層膜、フッ化リチウム/アルミニウム等の絶縁体と金属との積層膜等を使用することができる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】次に、上記有機LED素子は複数個集積することにより、有機LEDディスプレイを構成する。ここで、有機LEDディスプレイの有機発光層の配置について説明する。有機LEDディスプレイは、図2に示すように、ディスプレイの各部分が異なる発光色を持つエリアから構成されていてもよい。また、図3(a)に示すように、有機LED層が、マトリクス状に配置された構造をもつ場合、そのマトリクス状に配置された有機LED層は、好ましくは、各々が赤色(R)発光画素1、緑色(G)発光画素2、青色(b)発光画素3から構成されていてもよい。更に、このストライプ配列の代わりに、図3(b)、(c)に示すような配列でもよい。また、図3(d)に示されるように赤色(R)発光画素、緑色(G)発光画素、青色(b)発光画素の割合は、必ずしも、1:1:1の比でなくともよい。また、各画素の発光面積は同一でも異なってもよい。なお、図3(b)、図3(c)及び図3(d)の配列は、モザイク配列、デルタ配列及びスクウェア配列と称される。

【0020】次に、各画素に対応した第1電極間と第2電極間の接続方法について説明する。有機LEDディスプレイは、図4に示すように、少なくとも第1電極又は第2電極をそれぞれの画素に独立の電極にしてもよい。また、図5に示すように、前記有機LED層に対応した第1電極と第2電極を共通の基板上で互いに直交するストライプ状の電極になるように構成されてもよい。更に、図6に示すように、第1電極又は第2電極を薄膜トランジスタ(TFT)を介して共通の電極(ソースバスライン、ゲートバスライン)に接続するように構成してもよい。ここで、1画素に対応するTFTは、1つでもよいし、複数個でもよい(例えば、特開平8-234683号公報参照)。また、第1電極もしくは第2電極がMIダイオードを、介して共通の電極に接続していてもよい。(例えば、特開平10-268798号公報参照)

【0021】

【実施例】＜有機LED層形成用塗液の作製＞

〔有機発光層形成用塗液の作製〕

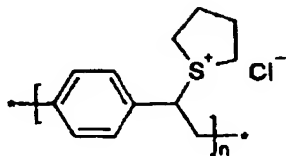
(実施例1) 重量平均分子量20000の下記構造式

(1)で示されるポリ(p-フェニレンビニレン)の前

駆体（以下、Pre-PPVと略す。）0.01gをメタノール中に0.1重量%になるように溶かして有機発光層形成用塗液を作製した。

【0022】

【化1】



【0023】（実施例2）重量平均分子量20000のPre-PPVの替わりに、重量平均分子量60000のPre-PPV0.01gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗液を作製した。

【0024】（実施例3）重量平均分子量20000のPre-PPVの替わりに、重量平均分子量100000のPre-PPV0.01gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗液を作製した。

【0025】（実施例4）重量平均分子量20000のPre-PPVの替わりに、重量平均分子量400000のPre-PPV0.01gを用い、メタノール中に0.025重量%になるように溶かした以外は、実施例1と同様にして塗液を作製した。

【0026】（比較例5）重量平均分子量20000のPre-PPVの替わりに、重量平均分子量600000のPre-PPV0.01gを用い、メタノール中に0.015重量%になるように溶かした以外は、実施例1と同様にして塗液を作製した。

【0027】（実施例5）Pre-PPV0.1gをメタノール中に1.0重量%になるように溶かした以外は実施例3と同様にして塗液を作製した。

【0028】（実施例6）Pre-PPV0.001gをメタノール中に0.01重量%になるように溶かした以外は実施例3と同様にして塗液を作製した。

【0029】（実施例7）メタノールの替わりに、純水を溶媒として用いたこと以外は、実施例2と同様にして塗液を作製した。

【0030】（実施例8）メタノールの替わりに、エチレングリコールを溶媒として用いたこと以外は、実施例2と同様にして塗液を作製した。

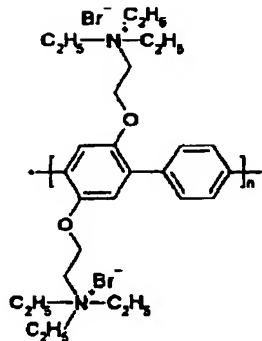
【0031】（実施例9）メタノールの替わりに、純水、エチレングリコール、メタノール、の重量比85:10:5の混合溶媒を溶媒として用いたこと以外は、実施例2と同様にして塗液を作製した。

【0032】（実施例10）重量平均分子量20000の下記構造式（2）で示されるポリ[2,5-ビス[2-(N,N,N-トリエチルアンモニウム)エトキシ]-1,4-フェニレン-アルト-1,4-フェニレン]ジプロマイド（以下、PPP-NEt₃⁺と略す。）0.01gを純水中に

0.1重量%になるように溶かして有機発光層形成用塗液を作製した。

【0033】

【化2】



10

【0034】（実施例11）重量平均分子量20000のPPP-NEt₃⁺の替わりに、重量平均分子量60000のPPP-NEt₃⁺を0.01g用いたこと以外は、実施例10と同様にして塗液を作製した。

【0035】（実施例12）重量平均分子量20000のPPP-NEt₃⁺の替わりに、重量平均分子量100000のPPP-NEt₃⁺を0.01g用いたこと以外は、実施例11と同様にして塗液を作製した。

【0036】（実施例13）重量平均分子量20000のPPP-NEt₃⁺の替わりに、重量平均分子量400000のPPP-NEt₃⁺を0.01g用い、純水中に0.025重量%になるように溶かした以外は、実施例12と同様にして塗液を作製した。

【0037】（比較例2）重量平均分子量20000のPPP-NEt₃⁺の替わりに、重量平均分子量600000のPPP-NEt₃⁺を0.01g用い、純水中に0.015重量%になるように溶かした以外は、実施例13と同様にして塗液を作製した。

【0038】（実施例14）PPP-NEt₃⁺0.1gを純水中に1.0重量%になるように溶かした以外は実施例11と同様にして塗液を作製した。

【0039】（実施例15）PPP-NEt₃⁺0.001gを純水中に0.01重量%になるように溶かした以外は実施例11と同様にして塗液を作製した。

【0040】（実施例16）純水の替わりに、エチレングリコールを溶媒として用いたこと以外は、実施例11と同様にして塗液を作製した。

【0041】（実施例17）純水の替わりに、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶媒として用いたこと以外は、実施例11と同様にして塗液を作製した。

（実施例18）

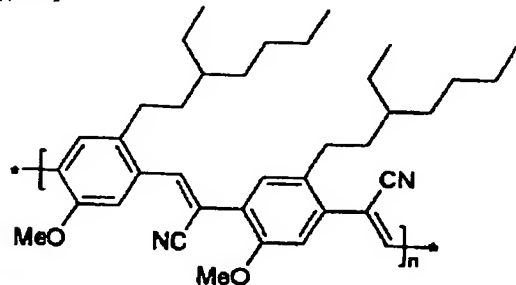
【0042】純水の替わりに、純水、エチレングリコール、メタノールの重量比70:20:10の混合溶媒を溶媒として用いたこと以外は、実施例10と同様にして塗液を作製した。

50

【0043】（実施例 19）重量平均分子量 20000 の下記構造式 (3) で示されるポリ [2- (2'-エチルヘキシルオキシ) -5-メトキシ 1,4-フェニレンビニレン- (1-シアノビニレン)] (以下、MEH-CN-PPV と略す。) 0.01g をトルエン中に 0.1 重量% になるように溶かして有機発光層形成用塗液を作製した。

【0044】

【化 3】



【0045】（実施例 20）重量平均分子量 20000 の NEH-CN-PPV の替わりに、重量平均分子量 60000 の NEH-CN-PPV を 0.01g 用いたこと以外は、実施例 19 と同様にして塗液を作製した。

【0046】（実施例 21）重量平均分子量 20000 の NEH-CN-PPV の替わりに、重量平均分子量 100000 の NEH-CN-PPV を 0.01g 用いたこと以外は、実施例 19 と同様にして塗液を作製した。

【0047】（実施例 22）重量平均分子量 20000 の MEH-CN-PPV の替わりに、重量平均分子量 400000 の NEH-CN-PPV を 0.01g 用い、トルエン中に 0.025 重量% になるように溶かした以外は、実施例 19 と同様にして塗液を作製した。

【0048】（比較例 3）重量平均分子量 20000 の MEH-CN-PPV の替わりに、重量平均分子量 600000 の NEH-CN-PPV を 0.01g 用い、トルエン中に 0.015 重量% になるように溶かした以外は、実施例 19 と同様にして塗液を作製した。

【0049】（実施例 23）MEH-CN-PPV 0.1g をトルエン中に 1.0 重量% になるように溶かした以外は実施例 20 と同様にして塗液を作製した。

【0050】（実施例 24）MEH-CN-PPV 0.001g をトルエン中に 0.01 重量% になるように溶かした以外は実施例 20 と同様にして塗液を作製した。

【0051】（実施例 25）トルエンの替わりに、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として用いたこと以外は、実施例 20 と同様にして塗液を作製した。

【0052】（実施例 26）トルエンの替わりに、トリクロロプロパンを溶媒として用いたこと以外は、実施例 20 と同様にして塗液を作製した。

【0053】（実施例 27）トルエンの替わりに、トルエンと *o*-ジクロロベンゼンの重量比 60 : 40 の混合溶

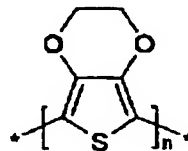
媒を溶媒として用いたこと以外は、実施例 21 と同様にして塗液を作製した。

【0054】〔電荷輸送層形成用塗液の作製〕

（実施例 28）重量平均分子量 60000 の下記構造式 (4) で示される 3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン (以下、PEDT と略す。) 0.01g を純水、エチレングリコール、メタノールの重量比 70 : 20 : 10 の混合溶媒中に 0.1 重量% になるように溶かして電荷輸送層形成用塗液を作製した。

10 【0055】

【化 4】



【0056】尚、各材料は、公知の方法により合成を行なった。また、各材料の重量平均分子量の調整は、反応条件（特に、モノマーを高分子化する時に用いる、重合開始剤の量を調整すること）を変えることと、合成した高分子材料を、GPC 又は透析用チューブを用いて特定の分子量をもつものに分けることで行なった。

【0057】＜評価 1：連続吐出評価＞以上の実施例及び比較例により得られた有機 LED 用塗液をインクジェットプリンティング装置のインクタンクに充填し、有機 LED 層形成用塗液をヘッドノズルから連続的に吐出させ、吐出不良の度合いを測定した。評価基準は、

A：100 時間以上吐出不良が生じなかったもの

B：100 時間未満で吐出不良が生じたもの

C：10 時間未満で吐出不良が生じたもの

D：1 時間未満で吐出不良が生じたもの

E：最初から吐出不良が生じたもの

＋：吐出不良が生じたものを 10 回クリーニング後、再度有機 LED 層形成用塗液を充填し、ヘッドノズルから塗液を吐出させ、塗液が吐出したもの

－：吐出不良が生じたものを 10 回クリーニング後、再度有機 LED 層形成用塗液を充填し、ヘッドノズルから塗液を吐出させ、塗液が吐出しなかったもの

40 とした。

【0058】＜評価 2：クリーニング評価＞上記評価 1 で吐出不良を起こしたものに関して、クリーニングを行って、再度吐出を行ない吐出不良の度合いを測定した。ここで、クリーニングとは、有機 LED 層形成用塗液作製に用いた溶媒のみをヘッドの充填して吐出させることでヘッド内の不要物を除去することである。評価基準は、

○：クリーニングにより有機 LED 層形成用塗液が吐出したもの

50 ×：クリーニングを行っても有機 LED 層形成用塗液

が吐出しなかったもの
とした。

*【0059】

*【表1】

	材料				塗液の 粘度 (mPa・s)	評価法	
	溶媒			有機材料 の 重量平均 分子量		1	2
	溶媒名	混合比 (%)	蒸気圧 (mmHg)				
実施例 1	メタノール	100	97.3	20,000	1.32	C	○
実施例 2	メタノール	100	97.3	60,000	2.47	C	○
実施例 3	メタノール	100	97.3	100,000	4.25	C	○
実施例 4	メタノール	100	97.3	400,000	5.96	C	○
比較例 1	メタノール	100	97.3	600,000	4.82	E	×
実施例 5	メタノール	100	97.3	100,000	22.1	D	○
実施例 6	メタノール	100	97.3	100,000	1.49	C	○
実施例 7	純水	100	17.5	60,000	3.01	B	○
実施例 8	エチレングリコール	100	0.083	60,000	61.8	D	×
実施例 9	純水	85	17.5	60,000	3.87	A	—
	エチレングリコール	10	0.083				
	メタノール	5	97.3				
実施例 10	純水	100	17.5	20,000	1.48	B	○
実施例 11	純水	100	17.5	60,000	2.56	B	○
実施例 12	純水	100	17.5	100,000	4.13	B	○
実施例 13	純水	100	17.5	400,000	3.78	B	○
比較例 2	純水	100	17.5	600,000	4.78	E	×
実施例 14	純水	100	17.5	60,000	14.3	D	○
実施例 15	純水	100	17.5	60,000	1.56	B	○
実施例 16	エチレングリコール	100	0.083	60,000	58.7	D	×
実施例 17	N-メチル-2-ピロリドン	100	0.093	60,000	4.35	A	—
実施例 18	純水	70	17.5	20,000	2.56	A	—
	エチレングリコール	20	0.083				
	メタノール	10	97.3				
実施例 19	トルエン	100	21.8	20,000	1.29	B	○
実施例 20	トルエン	100	21.8	60,000	2.38	B	○
実施例 21	トルエン	100	21.8	100,000	4.16	B	○
実施例 22	トルエン	100	21.8	400,000	3.88	B	○
比較例 3	トルエン	100	21.8	600,000	3.79	E	×
実施例 23	トルエン	100	21.8	60,000	13.7	D	○
実施例 24	トルエン	100	21.8	60,000	1.32	B	○
実施例 25	o-ジクロロベンゼン	100	1.00	60,000	48.3	D	○
実施例 26	トリクロロベンゼン	100	2.38	60,000	34.4	D	×
実施例 27	トルエン	60	21.8	100,000	5.63	A	—
	o-ジクロロベンゼン	40	1.00				
実施例 28	純水	70	17.5	60,000	3.22	A	—
	エチレングリコール	20	0.083				
	メタノール	10	97.3				

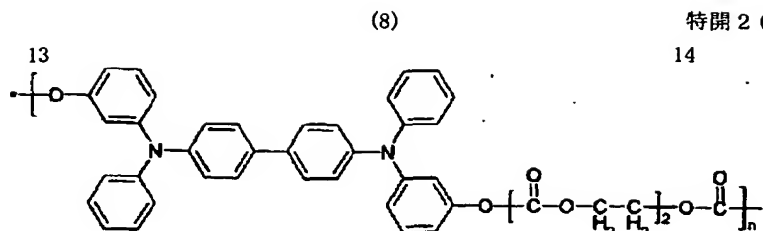
【0060】＜有機LEDディスプレイの作製＞

(実施例 29) 130nmの膜厚を持つITO付きガラス基板のITOを、フォトリソグラフィ法により幅220μm、ピッチ200μmのITO透明ストライプ電極(第1電極:陽極)を作製した。次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いて超音波洗浄を各10分行い、次いでUVオゾン処理とO₂プラズマ処理を各10分行なった。次に、下記構造式(5)で示され

る(トリフェニルアミン-カーボネート)コポリマー(以下、Poly-TPDと略す。)とトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートを85:15の重量比でジクロロエタンに溶かした液を用いてスピンコーターにより100nmの層を形成した。

【0061】

【化5】



【0062】次に、インクジェットプリンティング装置により、赤、緑、青色に発光する発光材料を前記ITO上にストライプ状にパターンニング塗布し、厚さ100nmの有機発光層を形成する。ここで、各有機発光層形成用塗液としては、赤色有機発光層用としては、前記実施例27のMEH-CN-PPV、緑色有機発光層用としては、前記実施例9のPre-PPV、青色発光用として、前記実施例18のPP-NEt₃⁺を使用した。ただし、有機発光層形成に際しては、Pre-PPVの膜を最初に形成後、Ar雰囲気下で150℃で6時間、加熱処理を行うことで、PPVに変換した後、赤色有機発光層と青色有機発光層を形成した。

【0063】次に、LiFを蒸着法により0.9nm形成し、厚さ0.2μm、幅300μm、ピッチ320μmのAl電極（第2電極：陰極）をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成した。最後にエポキシ樹脂を用いて封止して複数の有機LED素子からなる有機LEDディスプレイを完成させた。以上のようにして作製した有機LEDディスプレイは、陽極と陰極間、陽極及び陰極間でのショートは観測されなかった。また、作製した有機LEDディスプレイに40Vのパルス電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

【0064】（実施例30）130nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法により幅220μmピッチ200μmのITO透明ストライプ電極（第1電極：陽極）を作製する。上記と同じ方法で洗浄する。次に、ポジ型レジストを用いてITOと平行の方向には220μmピッチ、40μm幅、5μm膜厚で、ITOと直行する方向には320μmピッチで、40μm幅、5μm膜厚の隔壁をフォトリソ法により作製した。次に、赤色発光画素として、インクジェットプリンティング装置により、正孔輸送層として、実施例9のPre-PPVを含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。この上に、赤色有機発光層として、実施例27のMEH-CN-PPVを含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。

【0065】次に、緑色発光画素として、インクジェットプリンティング装置により、正孔輸送層として、実施例28のPEDTを含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。この上に、緑色有機発光層として、実施例9のPre-PPVを含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。

次に、青色発光画素として、インクジェットプリンティング装置により、青色有機発光層として、実施例18のPPP-NEt₃⁺を含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。次に、LiFを蒸着法により0.9nm形成し、厚さ

（第2電極：陰極）をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成した。

【0066】最後にエポキシ樹脂を用いて封止して複数の有機LED素子からなる有機LEDディスプレイを完成させた。以上のようにして作製した有機LEDディスプレイは、陽極と陰極、陽極間及び陰極間でのショートは観測されなかった。また、作製した有機LEDディスプレイに40Vのパルス電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

【0067】（実施例31）ガラス基板上に、薄膜トランジスタを形成してから、ITOからなる層を積層した。次に、ITOからなる層をパターン化して第1電極（陽極）を形成し、陽極間に実施例30と同様にして隔壁を作製した。次に、実施例30と同様にして有機LED素子を形成した。次に、LiFを蒸着法により0.9nm形成し、厚さ0.2μmのAl電極（第2電極：陰極）を蒸着法により形成した。

【0068】最後にエポキシ樹脂を用いて封止して複数の有機LED素子からなる有機LEDディスプレイを完成させた。以上のようにして作製した有機LEDディスプレイに5V直流電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

【0069】

【発明の効果】少なくとも溶媒と有機材料を含有する塗液であって、前記有機材料の重量平均分子量が60000未満であり、好ましくは前記塗液の20℃における粘度が10mPa・s以下であり、またより好ましくは溶媒中に少なくとも20℃における蒸気圧が10mmHg以下の溶剤が含有させることで、前記有機LED用塗液をインクジェットプリンターのヘッドに充填して吐出を行なった時でも、ヘッドでの目詰まりを防止でき、連続して有機LED素子を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による有機LED素子の概略断面図である。

【図2】本発明による有機LEDディスプレイの有機発光層の配置の概略部分平面図である。

【図3】本発明による有機LEDディスプレイの有機発光層の配置の概略部分平面図である。

【図4】本発明の有機LEDディスプレイの概略部分平面透視図である。

【図5】本発明の有機LEDディスプレイの概略部分平面透視図である。

【図6】本発明の有機LEDディスプレイの概略部分平

面透視図である。

【図 7】本発明による有機LED層の形成工程の概略図である。

【図 8】本発明によるインクの吐出方法の概略図である。

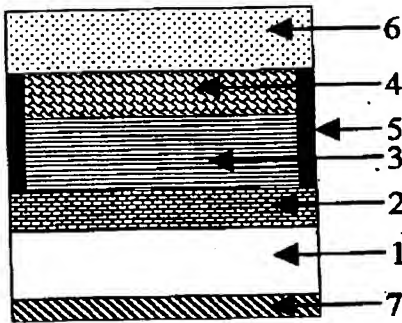
【図 9】本発明によるインクの吐出方法の概略図である。

【符号の説明】

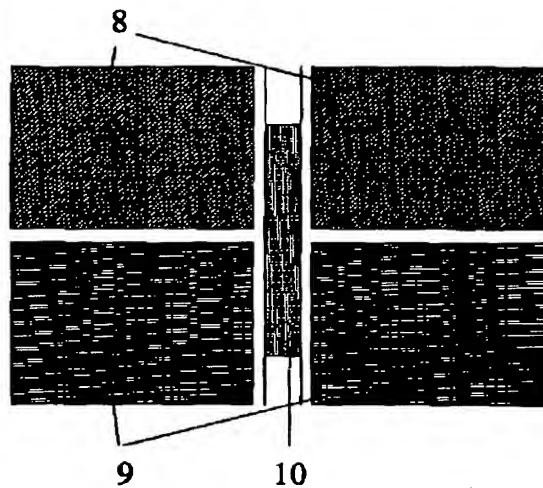
- 1 基板
- 2 第1電極
- 3 有機LED層

- 4 第2電極
- 5 隔壁
- 6 封止膜又は封止基板
- 7 偏光板
- 8 赤色発光画素
- 9 緑色発光画素
- 10 青色発光画素
- 11 薄膜トランジスタ(TFT)
- 12 ソースバスライン
- 13 ゲートバスライン
- 14 インクジェットプリンターヘッド

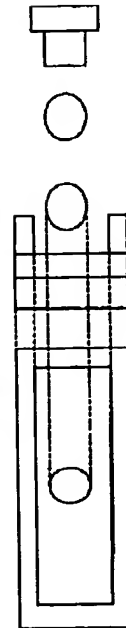
【図 1】



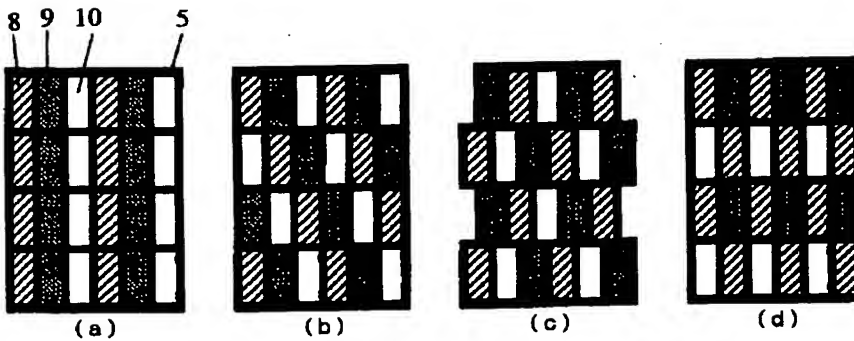
【図 2】



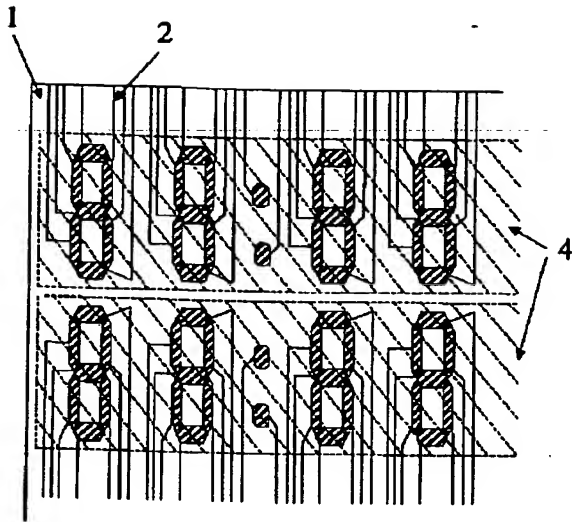
【図 8】



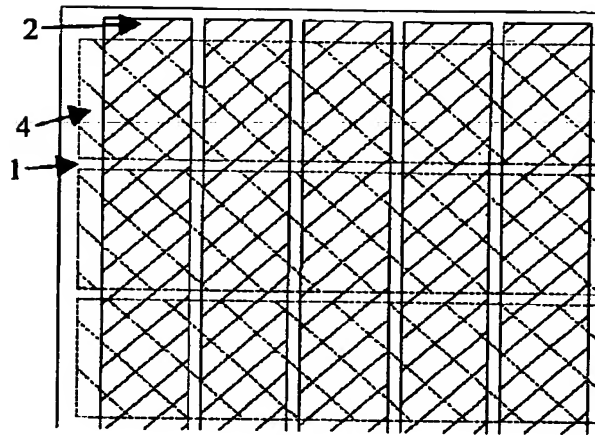
【図 3】



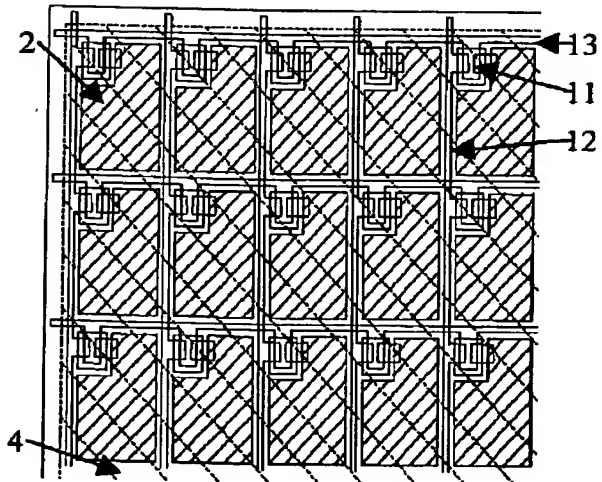
【図4】



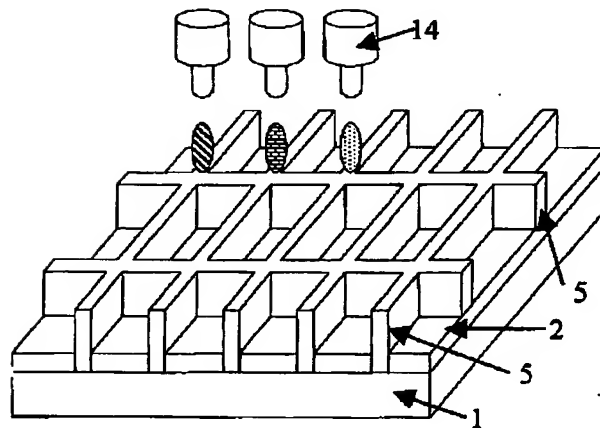
【図5】



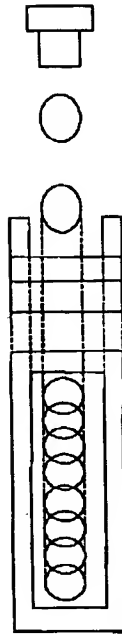
【図6】



【図7】



【図 9】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB18 BB07 CA01 CA02
CA05 CB01 CC01 DA00 DB03
EB00 FA01
4J039 AD10 AD21 AE06 AE13 BC02
BC05 BC07 BC09 BC10 BC13
BC14 BC36 BC50 BC53 BE12
BE29 EA27 EA28 EA41 EA48
GA24

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification to which it is coating liquid used in case the organic Light Emitting Diode layer in an organic Light Emitting Diode element is formed with an ink-jet method, and coating liquid is characterized by a solvent and weight average molecular weight containing less than 600000 organic material at least.

[Claim 2] Coating liquid according to claim 1 in which coating liquid has the viscosity of 10 or less mPa-s in 20 degrees C.

[Claim 3] Coating liquid according to claim 1 or 2 in which a solvent contains at least one sort of solvents of the vapor pressure of 10 or less mmHg in 20 degrees C.

[Claim 4] Coating liquid of any one publication of the claim 1-3 in which an organic material has electric conductivity.

[Claim 5] Coating liquid according to claim 4 in which an organic material has fluorescence nature.

[Claim 6] The manufacture method of the organic Light Emitting Diode element characterized by forming at least one layer of the organic Light Emitting Diode layers which consist of one layer of an organic Light Emitting Diode element, or two or more layers with an ink-jet method using the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification according to claim 1 to 5.

[Claim 7] The manufacture method according to claim 6 that the organic Light Emitting Diode layer formed by the ink-jet method is an organic luminous layer, a charge transporting bed, or both [these] layers.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of an organic Light Emitting Diode element of having used the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification, and it. Furthermore, in detail, on the occasion of manufacture of the organic Light Emitting Diode layer in the organic Light Emitting Diode element by the ink-jet method, this invention prevents the blinding in the head of an ink jet, and relates to the manufacture method of the organic Light Emitting Diode element using the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification and it which can produce an organic Light Emitting Diode layer stably continuously.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the spin coat method was used for manufacture of the organic Light Emitting Diode layer in the organic Light Emitting Diode element using the organic material (for example, organic luminous layer). However, by this method, colorization by patterning of an organic Light Emitting Diode layer has been made very difficult. However, the method of patternizing an organic Light Emitting Diode layer with an ink-jet method, and manufacturing it as this one solution, was proposed in recent years (9519 JP, 10-12377, A, Appl. Phys. Lett. 72, 1998). However, when an organic Light Emitting Diode layer was manufactured using an ink-jet method, the problem that it was difficult for the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification to tend to start the blinding in the head of an ink jet, and to produce an organic Light Emitting Diode layer stably continuously had arisen.

[0003]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of such a situation, also unexpectedly this invention persons found out that it was closely related with the molecular weight of the organic material by which the cause of the blinding in a head was not made a problem in manufacture of the conventional organic Light Emitting Diode layer, and resulted it in this invention. It is coating liquid used in case the organic Light Emitting Diode layer in an organic Light Emitting Diode element is formed with an ink-jet method in this way according to this invention, and the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification to which coating liquid is characterized by a solvent and weight average molecular weight containing less than 600000 organic material at least is offered. Furthermore, according to this invention, the manufacture method of the organic Light Emitting Diode element characterized by forming at least one layer of the organic Light Emitting Diode layers which consist of one layer of an organic Light Emitting Diode element or two or more layers with an ink-jet method using the above-mentioned coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification is offered.

[0004]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the gestalt of suitable operation of this invention is explained. An organic Light Emitting Diode element consists of the 1st electrode, and an organic Light Emitting Diode layer and the 2nd electrode at least. Here, the organic Light Emitting Diode element may be formed on the substrate, as shown in drawing 1. In addition, in a substrate and 2, the 1st electrode and 3 mean the organic Light Emitting Diode layer, and 4 means [the inside of drawing 1, and 1] the 2nd electrode.

[0005] The coating liquid of this invention is used for formation of the organic Light Emitting Diode layer 3 among the composition of the organic Light Emitting Diode element of drawing 1. The organic Light Emitting Diode layer has the organic luminous layer of at least one layer. Specifically, the monolayer structure of an organic luminous layer or the multilayer structure of a charge transporting bed and an organic luminous layer is mentioned. Furthermore, a charge transporting bed and an organic luminous layer may be multilayer structure, respectively. The coating liquid of this invention is used in order to form at least one layer of the layers which constitute the above-mentioned organic Light Emitting Diode layer by the ink-jet method. The coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification of

this invention can be divided into the coating liquid for organic luminous layer formation, and the coating liquid for charge transporting-bed formation. Here, the coating liquid which made the solvent dissolve or distribute the precursor of a well-known macromolecule luminescent material for organic Light Emitting Diode stratification as an organic material and a well-known macromolecule luminescent material for organic Light Emitting Diode stratification or a well-known low-molecular luminescent material for organic Light Emitting Diode stratification, and well-known polymeric materials as coating liquid for organic luminous layer formation can be used.

[0006] As a macromolecule luminescent material, for example Poly (2-decyloxy-1, 4-phenylene) (DO-PPP), 2, 5-screw [2-(N, N, and N-triethyl ammonium) ethoxy]-1, 4-phenylene-Artaud 1, poly [4-phenylene] dibromide (PPP-NEt₃⁺), The poly [2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy -1, 4-phenylenevinylene] (MEH-PPV), Poly [5-methoxy - (2-pro PANOKI sisal FONIDO) -1, 4-phenylenevinylene] (MPS-PPV), Poly [2, the 5-screw (hexyloxy) -1, 4-phenylene-(1-cyano vinylene)] (CN-PPV), The poly [2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy -1, 4-phenylenevinylene-(1-cyano vinylene)] (MEH-CN-PPV), Although there are poly (9 and 9-G n-octyl fluorene) (PF), poly (benzo thiadiazole fluorene) (PBF), poly (naphthyl fluorene) (PNF), poly (BICHIO phenylene fluorene) (PTF), etc., especially this invention is not limited to these. As a precursor of macromolecule luminescent material, although there are the poly (p-phenylene) precursor (Pre-PPP), poly (p-phenylenevinylene) precursor Pre-PPV, poly (p-naphthalene vinylene) (Pre-PNV), etc., especially this invention is not limited to these, for example.

[0007] As a low-molecular luminescent material, although there are a tetrapod phenyl butadiene (TPB), a coumarin, the Nile red, an OKISA diazole derivative, etc., especially this invention is not limited to these, for example. As polymeric materials, although there are a polycarbonate (PC), a polymethylmethacrylate (PMMA), a polyvinyl carbazole (PVCz), etc., especially this invention is not limited to these, for example.

[0008] Moreover, you may add dopants, such as charge transportation material, such as additives, such as an object for pH adjustment, an object for viscosity control, an object for osmosis promotion, and a leveling agent, an object for organic Light Emitting Diode, a well-known hole transportation material for organic photo conductors, and electronic transportation material, an acceptor, and a donor, etc. to coating liquid if needed. As a hole transportation material, they are N, N'-screw-(3-methylphenyl)-N, and an N'-screw, for example. -(phenyl)- They are a benzidine (TPD), N, N'-screw-(3-methylphenyl)-N, and an N'-screw. -(phenyl)- Although there is a benzidine (NPD) etc., especially this invention is not limited to these. As an electronic transportation material, it is 3-(4-biphenyl)-4-phenylene-5-t-buthylphenyl, for example. - Although there are 1, 2, 4-triazole (TAZ), tris (8-hydranalium KISHINATO) aluminum (Alq₃), etc., especially this invention is not limited to these.

[0009] The coating liquid which made the solvent dissolve or distribute organic materials, such as an object for the organic Light Emitting Diode stratification as an organic material and/or a well-known macromolecule charge transportation material for organic photo-conductor formation, its precursor or an object for organic Light Emitting Diode stratification, and/or a well-known low-molecular charge transportation material for organic photo-conductor formation, and well-known polymeric materials as coating liquid for charge transporting-bed formation can be used. As a macromolecule charge transportation material, although there are the poly aniline (PANI), 3, 4-polyethylene dioxythiophene (PEDT), polystyrene SARUFONETO (PSS), PVCz, Poly-TPD, a poly (OKISA diazole) derivative (Poly-OXZ), etc., especially this invention is not limited to these, for example.

[0010] As a precursor of macromolecule charge transportation material, although there are Pre-PPV, Pre-PNV, etc., especially this invention is not limited to these, for example. As a low-molecular charge transportation material, although there are TPD, NPD, an OKISA diazole derivative, etc., especially this invention is not limited to these, for example. As polymeric materials, although there are PC, PMMA, PVCz, etc., especially this invention is not limited to these, for example. Moreover, to coating liquid, you may add dopants, such as additives, such as an object for pH adjustment, an object for viscosity control, an object for osmosis promotion, and a leveling agent, an acceptor, and a donor, etc. if needed.

[0011] The weight average molecular weight of the above-mentioned organic material (macromolecule luminescent material and its precursor, low-molecular luminescent material, macromolecule charge transportation material and its precursor, low-molecular charge transportation material, polymeric materials) is less than 600000, and in order to obtain the viscosity which was suitable for required thickness and a required ink-jet head 200nm or less as an organic Light Emitting Diode layer, it is more desirable that it is 100000-20000. Thus, when an organic material has specific weight average molecular weight, the blinding in the head by getting an organic material blocked within a head, the solutes (polymeric materials, additive, etc.) by dryness within a head depositing, etc. can be prevented. Thereby, an organic Light Emitting Diode element can be manufactured continuously.

[0012] Moreover, although the conventional solvent can be used as a solvent which constitutes the coating liquid for formation of an organic luminous layer and a charge transporting bed, it is desirable that the solvent of 10 or less mmHg contains [the vapor pressure in at least 20 degrees C] one or more kinds in the aforementioned solvent. As

such a solvent, for example Ethylene glycol, a propylene glycol, A triethylene glycol, an ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the triethylene-glycol monomethyl ether, Polyhydric alcohol and its derivatives, such as the triethylene-glycol monoethyl ether and a glycerol, Although there are benzene derivatives, such as aliphatic hydrocarbon, such as amide compounds, such as a formamide and a N-methyl-2-pyrrolidone, a nonane, Deccan, and a trichloropropane, and a derivative of those, o-dichlorobenzene, and a xylene, etc., especially this invention is not limited to these. In addition, it mixes with other solvents, these solvents can be used, and, as for other solvents, water, a methanol, toluene, etc. are mentioned.

[0013] moreover, the organic material in the above-mentioned coating liquid and the mixing ratio of a solvent -- as for a rate, it is desirable to adjust so that the viscosity of coating liquid may become 10 or less mPa-s in 20 degrees C More desirable viscosity is 2 - 6 mPa-s. Furthermore, it is desirable to adjust the organic material in coating liquid, the kinds of solvent, and those rates so that the surface tension of coating liquid may become 40 or more dyn/cm to a coated side. More desirable-surface tension is 40 - 70 dyn/cm.

[0014] Next, the formation method of the organic Light Emitting Diode element of this invention is explained. In addition, among an organic Light Emitting Diode layer, if only it forms at least one layer by the method of this invention, other layers may be produced by the method of this invention, and may be produced by other conventional organic thin film formation methods (for example, wet processes, such as a dry process like a vacuum deposition method, and a DIP coat, the spin coat method). Next, the method of forming the organic Light Emitting Diode layer (for example, organic luminous layer, charge transporting bed) layer by this invention is explained. As shown in drawing 7, an organic luminous layer can be formed on the 1st electrode or a charge transporting bed by carrying out the regurgitation of the coating liquid for organic luminous layer formation to a position with an ink-jet method. Moreover, a charge transporting bed can be formed on the 1st electrode, a charge transporting bed, or an organic luminous layer by carrying out the regurgitation of the coating liquid for charge transporting-bed formation to a position with an ink-jet method.

[0015] Furthermore, it is more desirable to form a septum 5 between each pixel, for example like drawing 1 , if the lap of the organic luminous layer of each pixel, mixed prevention, and equalization of a thickness distribution were taken into consideration. As a septum, you may be monolayer structure and may be multilayer structure. Moreover, as for the material of a septum, it is desirable to the coating liquid for organic Light Emitting Diode of this invention that they are insolubility or poor solubility. Moreover, more preferably, it is the purpose which raises the display grace as a display, and it is desirable to use the material for black matrices. Moreover, in case 1 pixel is formed, only 1 liquid may be breathed out in 1 pixel divided by the septum, and as shown in drawing 8, you may breathe out many liquid in the same place or a place which is different as shown in drawing 9. Moreover, although it is desirable to use a nozzle which is different by each luminescent color as for the nozzle which carries out the regurgitation of the coating liquid, although one nozzle is sufficient, when manufacture speed is considered to the same coating liquid, it is desirable to use two or more nozzles. Moreover, as a regurgitation method of coating liquid, a continuous type or an on-demand type may be used according to arrangement of the luminescent color of the organic Light Emitting Diode element to produce. Moreover, a piezo method is desirable in order to prevent transformation by the heat of the organic material contained in coating liquid taking place.

[0016] In order to remove a solvent completely, it is [after applying coating liquid] desirable to carry out stoving. Moreover, although among air is available for this stoving, it is desirable to carry out in inert gas from a viewpoint which prevents degradation of an organic material. Moreover, although you may carry out under atmospheric pressure, it is desirable to carry out under reduced pressure from a viewpoint which prevents degradation of an organic material. As composition of organic Light Emitting Diode elements other than the above-mentioned organic Light Emitting Diode layer, the following modifications are given, for example.

[0017] First, it is desirable that the polarizing plate 7 is formed in the outside of a substrate 1 from a raising-contrast viewpoint. Moreover, it is desirable to form a closure film or the closure substrate 6 on the 2nd electrode 4 of an organic Light Emitting Diode element from a viewpoint which raises reliability. the [that the 2nd electrode is a reflector in order to raise luminous efficiency in the above-mentioned organic Light Emitting Diode element as the 1st electrode which pinches the aforementioned organic Light Emitting Diode layer, and the 2nd electrode, since luminescence from an organic Light Emitting Diode layer is emitted from a substrate side when a substrate and the 1st electrode are transparent electrodes, or] -- it is desirable to have a reflective film on 2 electrodes On the contrary, luminescence from an organic Light Emitting Diode layer can also be made to emit from the 2nd electrode side by making the 2nd electrode into a transparent electrode. In this case, it is desirable that the 1st electrode is a reflector, that a substrate is a reflective substrate, or to have a reflective film between the 1st electrode and a substrate.

[0018] Here, as a substrate, although a quartz substrate, a glass substrate, and a plastic plate are usable, this invention is not limited to these. As a material of a transparent electrode, transparent electrodes, such as CuI, ITO, SnO₂, and ZnO,

can be used. As a material of a reflector, the cascade screen of insulators, such as a cascade screen of metals, such as alloys, such as metal [, such as aluminum and calcium,], MAKUNESHIUMU-silver, and lithium-aluminum, and magnesium/silver, and lithium fluoride/aluminum, and a metal etc. can be used. However, this invention is not limited to these.

[0019] Next, the above-mentioned organic Light Emitting Diode element constitutes an organic Light Emitting Diode display, when more than one are accumulated. Here, arrangement of the organic luminous layer of an organic Light Emitting Diode display is explained. The organic Light Emitting Diode display may consist of area with the luminescent color from which each portion of a display differs, as shown in drawing 2 . Moreover, as shown in drawing 3 (a), when an organic Light Emitting Diode layer has the structure arranged in the shape of a matrix, the organic Light Emitting Diode layer arranged in the shape of [the] a matrix is desirable, and each may consist of a (Red R) luminescence pixel 1, a (Green G) luminescence pixel 2, and a (Blue b) luminescence pixel 3. Furthermore, an array as shown in drawing 3 (b) and (c) may be used instead of this stripe array. Moreover, as shown in drawing 3 (d), as for the rate of (Red R) luminescence pixel, (Green G) luminescence pixel, and (Blue b) luminescence pixel, it is not necessarily good to be no match for 1:1:1. Moreover, even if the luminescence area of each pixel is the same, they may differ. In addition, the array of drawing 3 (b), drawing 3 (c), and drawing 3 (d) is called a mosaic array, a delta array, and the Square array.

[0020] Next, a connection method inter-electrode [corresponding to each pixel / 1st] and 2nd inter-electrode is explained. An organic Light Emitting Diode display may use the 1st electrode or the 2nd electrode as an electrode independent of each pixel at least, as shown in drawing 4 . Moreover, as shown in drawing 5 , it may be constituted so that it may become the electrode of the shape of a stripe which intersects perpendicularly mutually on a common substrate about the 1st electrode and the 2nd electrode corresponding to the aforementioned organic Light Emitting Diode layer. Furthermore, as shown in drawing 6 , you may constitute so that the 1st electrode or the 2nd electrode may be connected to a common electrode (a source bus line, gate bus line) through TFT (TFT). Here, the number of TFT corresponding to 1 pixel one, and plurality is sufficient as it (for example, refer to JP,8-234683,A). Moreover, the 1st electrode or the 2nd electrode may connect with a common electrode through MIM diode. (For example, refer to JP,10-268798,A)

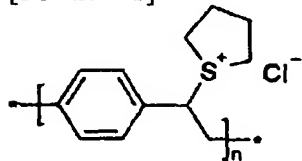
[0021]

[Example] <Production of the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification> [production of the coating liquid for organic luminous layer formation]

(Example 1) 0.01g (it abbreviates to Pre-PPV hereafter.) of poly (p-phenylenevinylene) precursors shown with the following structure expression (1) of weight average molecular weight 20000 was melted so that it might become 0.1% of the weight into a methanol, and the coating liquid for organic luminous layer formation was produced.

[0022]

[Formula 1]



[0023] (Example 2) Instead of Pre-PPV of weight average molecular weight 20000, coating liquid was produced like the example 1 except having used Pre-PPV0.01g of weight average molecular weight 60000.

[0024] (Example 3) Instead of Pre-PPV of weight average molecular weight 20000, coating liquid was produced like the example 1 except having used Pre-PPV0.01g of weight average molecular weight 100000.

[0025] (Example 4) Instead of Pre-PPV of weight average molecular weight 20000, Pre-PPV0.01g of weight average molecular weight 400000 was used, and coating liquid was produced like the example 1 except having melted so that it might become 0.025% of the weight into a methanol.

[0026] (Example 5 of comparison) Instead of Pre-PPV of weight average molecular weight 20000, Pre-PPV0.01g of weight average molecular weight 600000 was used, and coating liquid was produced like the example 1 except having melted so that it might become 0.015% of the weight into a methanol.

[0027] (Example 5) Coating liquid was produced like the example 3 except having melted Pre-PPV0.1g so that it might become 1.0% of the weight into a methanol.

[0028] (Example 6) Coating liquid was produced like the example 3 except having melted Pre-PPV0.001g so that it might become 0.01% of the weight into a methanol.

[0029] (Example 7) Instead of the methanol, coating liquid was produced like the example 2 except having used pure

water as a solvent.

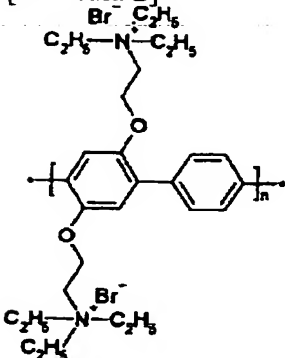
[0030] (Example 8) Instead of the methanol, coating liquid was produced like the example 2 except having used ethylene glycol as a solvent.

[0031] (Example 9) Instead of the methanol, coating liquid was produced like the example 2 except having used the mixed solvent of the weight ratio 85:10:5 of pure water, ethylene glycol, and methanol ** as a solvent.

[0032] (Example 10) 2, 5-screw [2-(N, N, and N-triethyl ammonium) ethoxy]-1, 4-phenylene-Artaud 1, and poly [4-phenylene] dibromide (it abbreviates to PPP-NEt3+ hereafter.) 0.01g shown with the following structure expression (2) of weight average molecular weight 20000 was melted so that it might become 0.1% of the weight into pure water, and the coating liquid for organic luminous layer formation was produced.

[0033]

[Formula 2]



[0034] (Example 11) Instead of PPP-NEt3+ of weight average molecular weight 20000, coating liquid was produced like the example 10 except having used 0.01g PPP-NEt3+ of weight average molecular weight 60000.

[0035] (Example 12) Instead of PPP-NEt3+ of weight average molecular weight 20000, coating liquid was produced like the example 11 except having used 0.01g PPP-NEt3+ of weight average molecular weight 100000.

[0036] (Example 13) Instead of PPP-NEt3+ of weight average molecular weight 20000, 0.01g PPP-NEt3+ of weight average molecular weight 400000 was used, and coating liquid was produced like the example 12 except having melted so that it might become 0.025% of the weight into pure water.

[0037] (Example 2 of comparison) Instead of PPP-NEt3+ of weight average molecular weight 20000, 0.01g PPP-NEt3+ of weight average molecular weight 600000 was used, and coating liquid was produced like the example 13 except having melted so that it might become 0.015% of the weight into pure water.

[0038] (Example 14) Coating liquid was produced like the example 11 except having melted 3+0.1g of PPP-NEt so that it might become 1.0% of the weight into pure water.

[0039] (Example 15) Coating liquid was produced like the example 11 except having melted 3+0.001g of PPP-NEt so that it might become 0.01% of the weight into pure water.

[0040] (Example 16) Instead of pure water, coating liquid was produced like the example 11 except having used ethylene glycol as a solvent.

[0041] (Example 17) Instead of pure water, coating liquid was produced like the example 11 except having used the N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent.

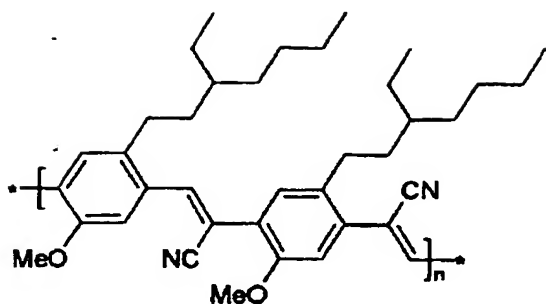
(Example 18)

[0042] Instead of pure water, coating liquid was produced like the example 10 except having used the mixed solvent of the weight ratio 70:20:10 of pure water, an ETAREN glycol, and a methanol as a solvent.

[0043] (Example 19) Poly [2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy 1 and 4-phenylenevinylene - (1-cyano vinylene)] (it abbreviates to MEH-CH-PPV hereafter.) 0.01g shown with the following structure expression (3) of weight average molecular weight 20000 was melted so that it might become 0.1% of the weight into toluene, and the coating liquid for organic luminous layer formation was produced.

[0044]

[Formula 3]



[0045] (Example 20) Instead of NEH-CN-PPV of weight average molecular weight 20000, coating liquid was produced like the example 19 except having used 0.01g of NEH-CN-PPV of weight average molecular weight 60000.

[0046] (Example 21) Instead of NEH-CN-PPV of weight average molecular weight 20000, coating liquid was produced like the example 19 except having used 0.01g of NEH-CN-PPV of weight average molecular weight 100000.

[0047] (Example 22) Instead of MEH-CN-PPV of weight average molecular weight 20000, 0.01g of NEH-CN-PPV of weight average molecular weight 400000 was used, and coating liquid was produced like the example 19 except having melted so that it might become 0.025% of the weight into toluene.

[0048] (Example 3 of comparison) Instead of MEH-CN-PPV of weight average molecular weight 20000, 0.01g of NEH-CN-PPV of weight average molecular weight 600000 was used, and coating liquid was produced like the example 19 except having melted so that it might become 0.015% of the weight into toluene.

[0049] (Example 23) Coating liquid was produced like the example 20 except having melted MEH-CN-PPV 0.1g so that it might become 1.0% of the weight into toluene.

[0050] (Example 24) Coating liquid was produced like the example 20 except having melted MEH-CN-PPV 0.001g so that it might become 0.01% of the weight into toluene.

[0051] (Example 25) Instead of toluene, coating liquid was produced like the example 20 except having used o-dichlorobenzene as a solvent.

[0052] (Example 26) Instead of toluene, coating liquid was produced like the example 20 except having used the trichloropropane as a solvent.

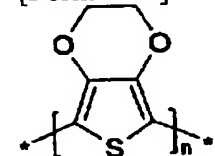
[0053] (Example 27) Instead of toluene, coating liquid was produced like the example 21 except having used the mixed solvent of the weight ratio 60:40 of toluene and o-dichlorobenzene as a solvent.

[0054] [Production of the coating liquid for charge transporting-bed formation]

(Example 28) 3 and 4-polyethylene dioxythiophene (it abbreviates to PEDT hereafter.) 0.01g shown with the following structure expression (4) of weight average molecular weight 60000 was melted so that it might become 0.1% of the weight into the mixed solvent of the weight ratio 70:20:10 of pure water, ethylene glycol, and a methanol, and the coating liquid for charge transporting-bed formation was produced.

[0055]

[Formula 4]



[0056] In addition, each material compounded by the well-known method. Moreover, adjustment of the weight average molecular weight of each material was performed by changing a reaction condition (adjusting the amount of a polymerization initiator used when macromolecule-izing a monomer especially), and dividing compound polymeric materials into what has specific molecular weight using GPC or the tube for dialysis.

[0057] Filled up the ink tank of ink-jet printing equipment with the coating liquid for organic Light Emitting Diode obtained by the example and the example of comparison more than <evaluation 1:continuation regurgitation evaluation>, the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification was made to breathe out continuously from a head nozzle, and the degree with the poor regurgitation was measured. An error criterion What the poor thing +:regurgitation which the poor regurgitation produced from the beginning produced The thing E which the poor regurgitation produced less than [thing D:1 hour] which the poor regurgitation produced less than [thing C:10 hour] which the poor regurgitation produced less than [thing B:100 hour] which the poor regurgitation did not produce for

A:100 hours or more : After 10 times cleaning, Thing - which was again filled up with the coating liquid for organic Light-Emitting-Diode stratification, and was made to breathe out coating liquid from a head nozzle, and coating liquid breathed out: What the poor regurgitation produced was again filled up with the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification after 10 times cleaning, coating liquid was made to breathe out from a head nozzle, coating liquid breathed out, and it considered as what was not.

[0058] About what started the poor regurgitation by the <evaluation 2:cleaning evaluation> above-mentioned evaluation 1, it cleaned, the regurgitation was performed again, and the degree with the poor regurgitation was measured. Here, cleaning is removing the discard in a head by a head's being filled up only with the solvent used for coating liquid production for organic Light Emitting Diode stratification, and making it breathe out. Thing x to which the coating liquid for organic Light-Emitting-Diode stratification breathed out the error criterion by O:cleaning: Even if cleaned, the coating liquid for organic Light Emitting Diode stratification breathed out, and it considered as what was not.

[0059]

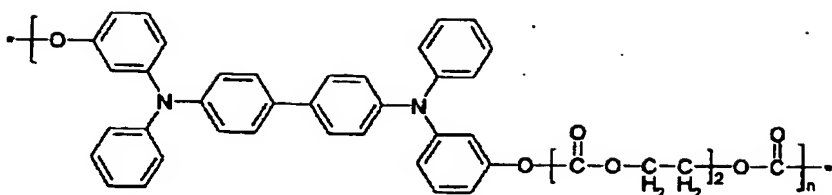
[Table 1]

	材料				塗液の 粘度 (mPa・s)	評価法	
	溶媒			有機材料 の 重量平均 分子量		1	2
	溶媒名	混合比 (%)	蒸気圧 (mmHg)				
実施例 1	メタノール	100	97.3	20,000	1.32	C	○
実施例 2	メタノール	100	97.3	60,000	2.47	C	○
実施例 3	メタノール	100	97.3	100,000	4.25	C	○
実施例 4	メタノール	100	97.3	400,000	5.96	C	○
比較例 1	メタノール	100	97.3	600,000	4.82	E	×
実施例 5	メタノール	100	97.3	100,000	22.1	D	○
実施例 6	メタノール	100	97.3	100,000	1.49	C	○
実施例 7	純水	100	17.5	60,000	3.01	B	○
実施例 8	エチレングリコール	100	0.083	60,000	61.8	D	×
実施例 9	純水	85	17.5	60,000	3.87	A	—
	エチレングリコール	10	0.083				
	メタノール	5	97.3				
実施例 10	純水	100	17.5	20,000	1.48	B	○
実施例 11	純水	100	17.5	60,000	2.56	B	○
実施例 12	純水	100	17.5	100,000	4.13	B	○
実施例 13	純水	100	17.5	400,000	3.78	B	○
比較例 2	純水	100	17.5	600,000	4.78	E	×
実施例 14	純水	100	17.5	60,000	14.3	D	○
実施例 15	純水	100	17.5	60,000	1.56	B	○
実施例 16	エチレングリコール	100	0.083	60,000	58.7	D	×
実施例 17	8-メチル-2-ピロリドン	100	0.093	60,000	4.35	A	—
実施例 18	純水	70	17.5	20,000	2.56	A	—
	エチレングリコール	20	0.083				
	メタノール	10	97.3				
実施例 19	トルエン	100	21.8	20,000	1.29	B	○
実施例 20	トルエン	100	21.8	60,000	2.38	B	○
実施例 21	トルエン	100	21.8	100,000	4.16	B	○
実施例 22	トルエン	100	21.8	400,000	3.88	B	○
比較例 3	トルエン	100	21.8	600,000	3.79	E	×
実施例 23	トルエン	100	21.8	60,000	13.7	D	○
実施例 24	トルエン	100	21.8	60,000	1.32	B	○
実施例 25	o-ジクロロベンゼン	100	1.00	60,000	48.3	D	○
実施例 26	トリクロロベンゼン	100	2.38	60,000	34.4	D	×
実施例 27	トルエン	60	21.8	100,000	5.63	A	—
	o-ジクロロベンゼン	40	1.00				
実施例 28	純水	70	17.5	60,000	3.22	A	—
	エチレングリコール	20	0.083				
	メタノール	10	97.3				

[0060] Width of face of 220 micrometers and the pitch 200micrometer ITO transparent stripe electrode (the 1st electrode : anode plate) were produced for ITO of a glass substrate with ITO with <production of organic Light Emitting Diode display> (example 29) 130nm thickness by the photolithography method. Next, ultrasonic cleaning was performed for the glass substrate 10 minute each using isopropyl alcohol, an acetone, and pure water, and, subsequently UV ozonization and O₂ plasma treatment were performed 10 minute each. Next, the 100nm layer was formed by the spin coater using the liquid which melted to the dichloroethane the copolymer (it abbreviates to Poly-TPD hereafter.) and tris (4-BUROMO phenyl) aminium-hexa chloro-antimonate which are shown with the following structure expression (5) (triphenylamine-carbonate) by the weight ratio of 85:15.

[0061]

[Formula 5]



[0062] Next, with ink-jet printing equipment, the patterning application of red and the luminescent material which emits light green and blue is carried out on Above ITO at the shape of a stripe, and an organic luminous layer with a thickness of 100nm is formed. Here, as each coating liquid for organic luminous layer formation, PPP-NEt₃⁺ of the aforementioned example 18 was used as Pre-PPV of the aforementioned example 9, and an object for blue luminescence as an object for red organic luminous layers as MEH-CN-PPV of the aforementioned example 27, and an object for green organic luminous layers. However, it was performing heat-treatment at 150 degrees C under Ar atmosphere after forming the film of Pre-PPV first on the occasion of organic luminous layer formation for 6 hours, and after changing into PPV, the red organic luminous layer and the blue organic luminous layer were formed.

[0063] Next, 0.9nm of LiF(s) was formed by the vacuum deposition, and the thickness of 0.2 micrometers, width of face of 300 micrometers, and pitch 320micrometer aluminum electrode (the 2nd electrode : cathode) were formed by the vacuum deposition using the shadow mask. The organic Light Emitting Diode display which finally uses and closes an epoxy resin and consists of two or more organic Light Emitting Diode elements was completed. The short-circuit between an anode plate and cathode was not observed for the organic Light Emitting Diode display produced as mentioned above between an anode plate and cathode. Moreover, luminescence of red, green, and blue was observed by impressing the pulse voltage of 40V to the produced organic Light Emitting Diode display.

[0064] (Example 30) A width-of-face pitch [of 220 micrometers] 200micrometer ITO transparent stripe electrode (the 1st electrode : anode plate) is produced for a glass substrate with ITO with 130nm thickness by the photolithography method. It washes by the same method as the above. Next, in the direction which goes in the direction parallel to ITO direct with ITO using a positive resist by 220-micrometer pitch, 40-micrometer width of face, and 5-micrometer thickness, the septum of 40-micrometer width of face and 5-micrometer thickness was produced by the photoresist method in 320-micrometer pitch. Next, it formed by the thickness of 100nm as an electron hole transporting bed with ink-jet printing equipment as a red luminescence pixel using the coating liquid containing Pre-PPV of an example 9. Besides, it formed by the thickness of 100nm as a red organic luminous layer using the coating liquid containing MEH-CN-PPV of an example 27.

[0065] Next, it formed by the thickness of 100nm as an electron hole transporting bed with ink-jet printing equipment as a green luminescence pixel using the coating liquid containing PEDT of an example 28. Besides, it formed by the thickness of 100nm as a green organic luminous layer using the coating liquid containing Pre-PPV of an example 9. Next, it formed by the thickness of 100nm as a blue organic luminous layer with ink-jet printing equipment as a blue luminescence pixel using the coating liquid containing PPP-NEt₃⁺ of an example 18. Next, 0.9nm of LiF(s) was formed by the vacuum deposition, and the thickness of 0.2 micrometers, width of face of 300 micrometers, and pitch 320micrometer aluminum electrode (the 2nd electrode : cathode) were formed by the vacuum deposition using the shadow mask.

[0066] The organic Light Emitting Diode display which finally uses and closes an epoxy resin and consists of two or more organic Light Emitting Diode elements was completed. The short-circuit between an anode plate, cathode, and an anode plate and between cathode was not observed for the organic Light Emitting Diode display produced as mentioned above. Moreover, luminescence of red, green, and blue was observed by impressing the pulse voltage of 40V to the produced organic Light Emitting Diode display.

[0067] (Example 31) After forming TFT on the glass substrate, the laminating of the layer which consists of ITO was carried out. Next, the layer which consists of ITO was patternized, the 1st electrode (anode plate) was formed, and the septum was produced like the example 30 between anode plates. Next, the organic Light Emitting Diode element was formed like the example 30. Next, 0.9nm of LiF(s) was formed by the vacuum deposition, and aluminum electrode (the 2nd electrode : cathode) with a thickness of 0.2 micrometers was formed by the vacuum deposition.

[0068] The organic Light Emitting Diode display which finally uses and closes an epoxy resin and consists of two or more organic Light Emitting Diode elements was completed. Luminescence of red, green, and blue was observed by impressing 5V direct current voltage to the organic Light Emitting Diode display produced as mentioned above.

[0069]

[Effect of the Invention] It is coating liquid which contains a solvent and an organic material at least, and the weight average molecular weight of the aforementioned organic material is less than 600000. The viscosity in 20 degrees C of

the aforementioned coating liquid is 10 or less mPa-s preferably, and vapor pressure [in / at least 20 degrees C / to the inside of a solvent] is that the solvent of 10 or less mmHg makes it contain more preferably. Even when the head of an ink jet printer is filled up with the aforementioned coating liquid for organic Light Emitting Diode and **** is performed, the blinding in a head can be prevented and it becomes possible to manufacture an organic Light Emitting Diode element continuously.

[Translation done.]

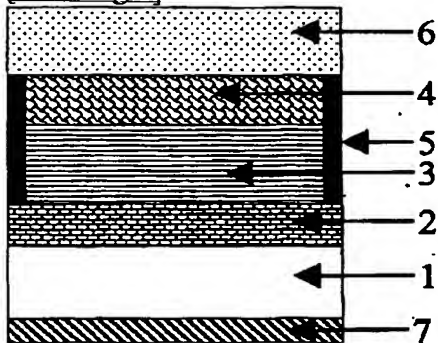
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

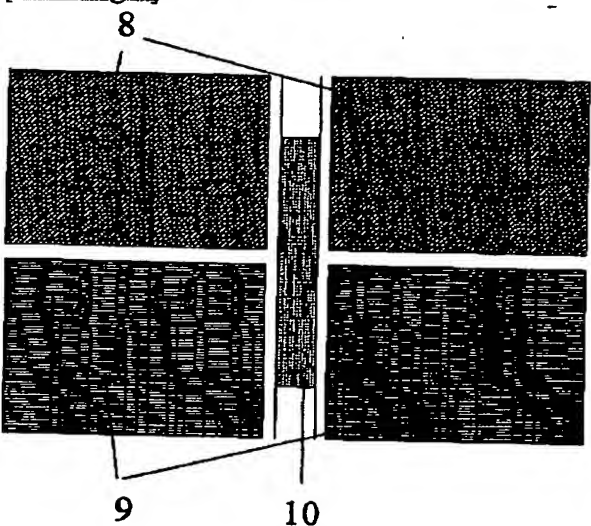
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ** * shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

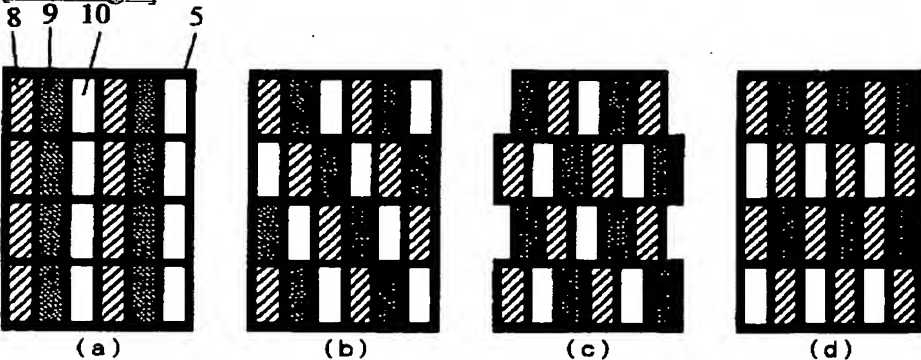
[Drawing 1]



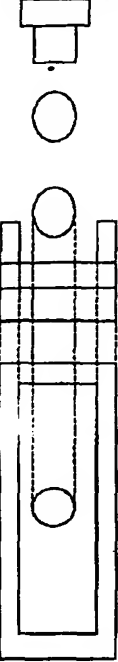
[Drawing 2]



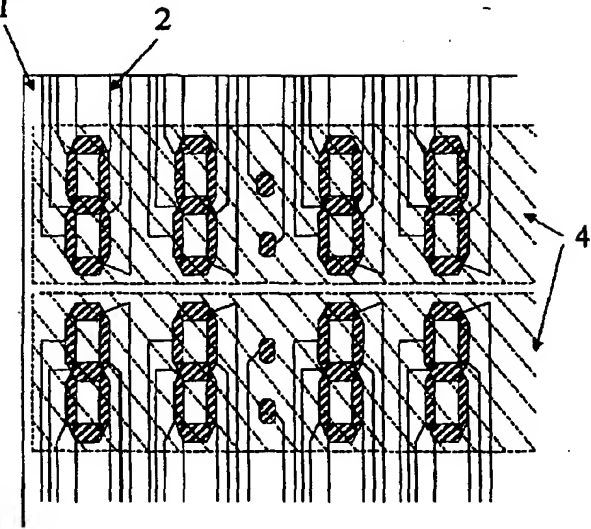
[Drawing 3]



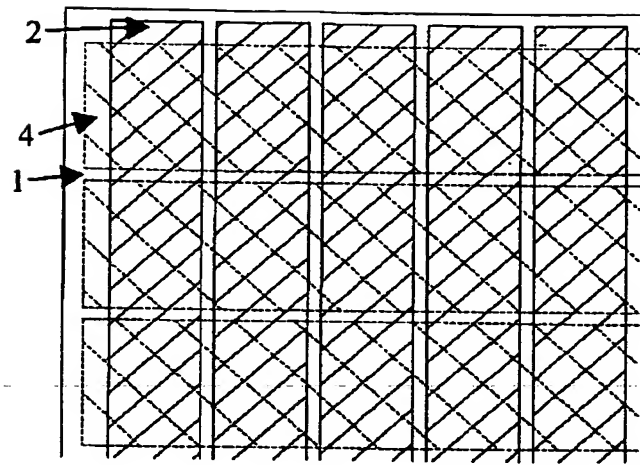
[Drawing 8]



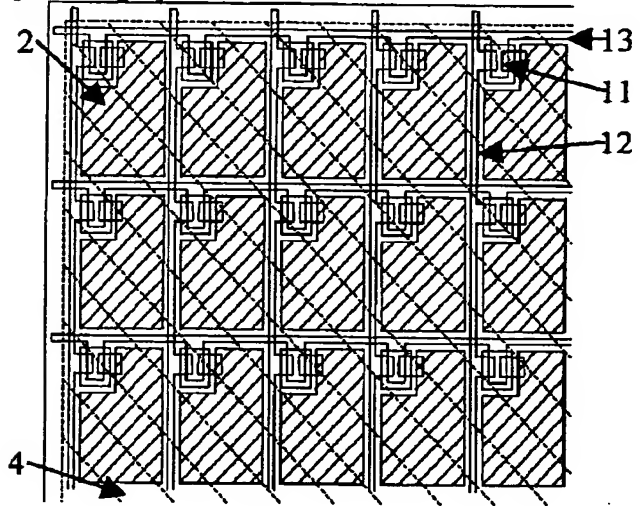
[Drawing 4]



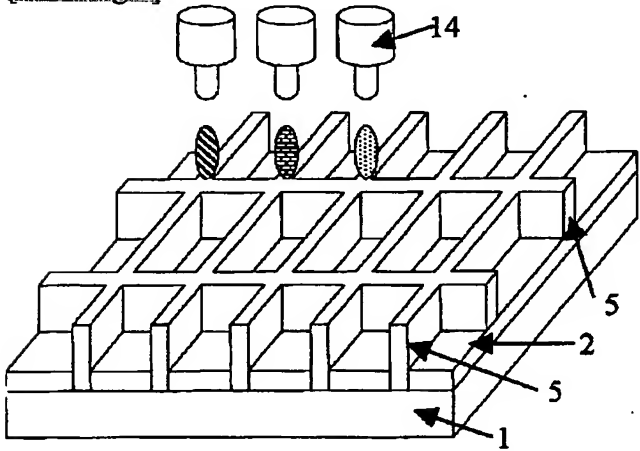
[Drawing 5]



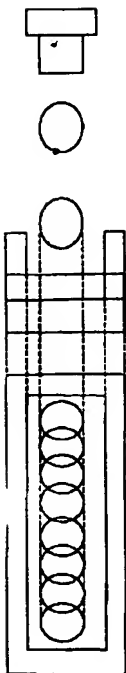
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 9]



[Translation done.]

